

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-173097

(43)Date of publication of application : 04.07.1990

(51)Int.Cl.

C11D 7/54

(21)Application number : 63-328756

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 26.12.1988

(72)Inventor : NAKAMURA KAZUTO
OTA SEIICHI

(54) BLEACHING AND COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition improved both in the solubility of an N-halo-amine and in resistance to decomposition during storage, and having little effect on an enzyme by using a specified hydrophilic binder to granulate an N-halo-amine.

CONSTITUTION: A bleaching aid used concurrently with H₂O₂ and/or an H₂O₂ adduct, obtained by using a binder having an α -angle in the organic conceptual graph of 10° or greater to granulate at least one bleaching activator which comprises either a nitrogen-containing heterocyclic compound wherein the hydrogen atom of the secondary amino group in the heterocyclic ring is substituted by a halogen atom (e.g. 1-chloro-2-methylpiperidine) or a non-heterocyclic N-halo hindered amine compound [e.g. 2-(N-chloro-t-butylamine) ethanol] and which has a hydrolysis equilibrium constant in forming a hypohalogenous acid in the range from 1×10^{-10} to 5×10^{-6} (25° C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-173097

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月4日

C 11 D 7/54

6779-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 漂白助剤組成物

⑯ 特 願 昭63-328756

⑰ 出 願 昭63(1988)12月26日

⑱ 発 明 者 中 村 和 人 神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町26番地の1
 ⑱ 発 明 者 太 田 誠 一 千葉県千葉市みつわ台3丁目13-2-203
 ⑲ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外8名

明 細 書

1. 発明の名称 漂白助剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 複素環内の第2級アミノ基の水素原子がハロゲン原子で置換された含窒素複素脂環式化合物、又は非複素環式N-ハローヒンダードアミン化合物であって、その次亜ハロゲン酸生成加水分解平衡定数が $1 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-8}$ (25℃) の範囲にある少なくとも1種以上の漂白活性化剤が、有機概念図の α 角が 10° 以上であるバインダーの1種又は2種以上を用いて造粒されている事を特徴とする過酸化水素及び/又は過酸化水素付加物と同時に使用する漂白助剤組成物。

(2) 該バインダーが、以下のi)～vi) よりなる群より選ばれる1種又は2種以上のバインダーである、請求項(1)記載の漂白助剤組成物。

i) ポリビニルアルコール及び/又はポリビニルピロリドン

ii) セルロース誘導体及び/又は結晶性セルロ

ース誘導体

iii) 澱粉及び/又は澱粉誘導体

iv) 低級アルキレングリコール重合物

v) アクリル酸及び/又はメタアクリル酸重合物

vi) ノニオン界面活性剤

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、漂白助剤組成物、特に過酸化水素及び過酸化水素付加物と同時に用いて、繊維・衣料・パルプの漂白や脱色、特に繊維製品の漂白及び洗濯に好適に使用される漂白助剤組成物に関する。

〔従来の技術〕

漂白剤としては、従来から次亜塩素酸塩、イソシアヌル酸塩、さらし粉、過酸化水素、過炭酸ナトリウム等の過酸化水素付加物、モノ過硫酸ナトリウム及び、有機パーオキサイド等の種々の化合物が用いられている。これらの化合物のうち、次亜塩素酸塩は漂白効果は良好なものの、色柄物を変退色させてしまうという欠点がある。一方、過酸化水素や過酸化水素付加物は、色柄物の変退色は少ないものの、低温では漂白効果が低いという問題点がある。

そこで、上記問題点を解決する為に過酸化水素や過酸化水素付加物に各種活性化剤を添加して低

温で有効な漂白を行わせる方法が種々提案されている。例えば、活性化剤として、N-アシル化合物を用いて漂白浴中で過酸化水素と反応させて過酢酸を生成させて漂白させる方法（特公昭38-10165号）等が知られている。これらの方法によれば確かに活性化効果は得られるので、紅茶や果汁のしみ等は除去できるものの、色柄物の衣料の染色色素をも酸化分解してしまい、色柄物が変退色してしまうという欠点がある。

一方、西独特許DE-3731506.4 A号には、複素環内の第2級アミノ基の水素原子がハロゲン原子で置換された含窒素複素脂環式化合物、又は非複素環式N-ハローヒンダードアミン化合物（以後単にN-ハローアミンと略記する）であって、その次亜ハロゲン酸生成加水分解平衡定数が $1 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-8}$ （25℃）である漂白活性化剤を用いる事が開示されている。確かに、これらのN-ハローアミンを過酸化水素及び過酸化水素付加物と同時に用いると、低温でも優れた漂白効果が得られる上に、殆ど変退色も生じないとい

う画期的な効果を得る事が出来る。しかしながら、これらの化合物を漂白剤や洗剤に単に添加すると、過酸化水素付加物と活性化剤とが接触反応する事により、両者共に分解が促進されてしまうという欠点がある。又、最近の漂白剤や洗剤には、漂白洗浄効果を高める為に各種の酵素を配合してある場合があるが、これらのN-ハローアミンは、酵素活性に著しい悪影響を与え酵素活性を失活させてしまう。又、N-ハローアミンは、溶解性が著しく悪く、漂白洗浄時に用いると、いつまでも漂白液や洗剤液に溶解しない為、充分にその効果を発揮しないという欠点もある。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明はN-ハローアミンの溶解性を改良し、かつ保存中の分解安定性が改良され、しかも酵素に対する影響が少ない、漂白助剤組成物を提供する事を目的とする。

〔課題を解決する為の手段〕

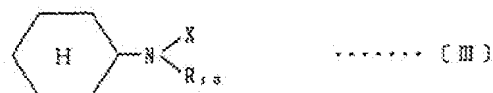
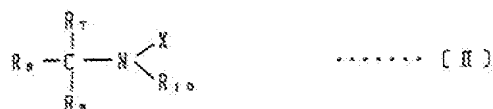
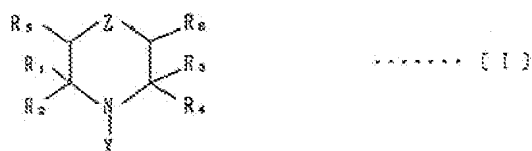
本発明は、N-ハローアミンを、特定の親水性バインダーを用いて造粒すると、造粒したN-ハ

ローアミンの水に対する溶解性が著しく改善され、しかもN-ハローアミンと過酸化水素付加物との接触面積が低減される為、各々の分解安定性も改善され、更に酵素の保存安定性にも悪影響を与えないという知見に基づくものである。

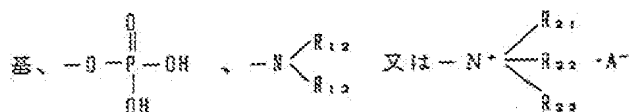
即ち、本発明は、過酸化水素及び／又は過酸化水素付加物と同時に用いて優れた漂白及び洗浄効果をもたらす、造粒された形態にある漂白助剤組成物であって、複素環内の第2級アミノ基の水素原子がハロゲン原子で置換された含窒素複素脂環式化合物、又は非複素環式N-ハローヒンダードアミン化合物であって、その次亜ハロゲン酸生成加水分解平衡定数が $1 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-8}$ （25℃）の範囲にある少なくとも1種以上の漂白活性化剤を、有機概念図の α 角が 10° 以上であるバインダーの1種又は2種以上を用いて造粒する事を特徴とする漂白助剤組成物を提供する。

本発明で用いる、N-ハローアミン化合物としては、一般式〔I〕で示される、1-クロロピペリジン誘導体、1-クロロモルホリン誘導体、

ヘキサメチレンイミン誘導体、ジアザシクロヘプタノン誘導体及び、一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕で示される非複素環式化合物である。



式中、Xはハロゲン、 $R_1 \sim R_9$ は水素又はアルキル基であり、これらは同一でも異なってもよい。又、 R_1 と R_2 、もしくは R_2 と R_3 は一緒になってそれらの結合している炭素原子と共に環を形成してもよく、例えば

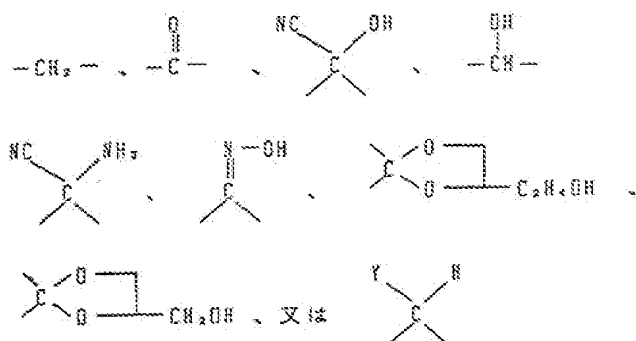


で表される基であり、 R_{11} は例えば炭素数1～16のアルキル基またはフェニル基、 R_{12} 、 R_{13} は同一でも異なってもよく、例えば C_6H_{13-1} 、 $C_6H_{13}OH$ 、 $C_6H_{13-1}(OH)_2$ 、 $C_6H_{13}COOM_1$ (M_1 はHまたはアルカリ金属) または低級アルカノイル基を示し、 R_{12} 及び R_{13} は同一または異なって、例えば C_6H_{13-1} または $C_6H_{13}OH$ を示し、 R_{14} は水素原子または C_6H_{13-1} を示し、 m は好ましくは1～4であり、 A^- はアニオン残基である。 $R_1 \sim R_9$ はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルキルカルボキシ基等であり、 R_{10} は水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルキルカルボキシ基等である。

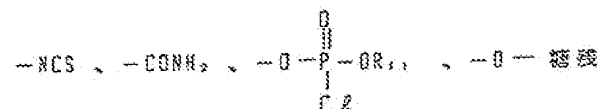
具体的には、含窒素複素脂環化合物としては、1-クロロ-ピペリジン、1-クロロ-2-メチ



となってもよい。Zは、例えば



で示される基である。ここでYは、例えばアルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、



ルーピペリジン、1-クロロ-3, 5-ジメチル-ピペリジン、1-クロロ-イソニペコチン酸、1-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-2, 2, 6-トリメチル-6-イソブチルピペリジン、1-クロロ-4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-オキソ-2, 2, 6-トリメチル-6-n-ヘキシルピペリジン、6-クロロ-6-アザ-7, 7-ジメチル-9-オキソスピロ〔4, 5〕デカン、1-クロロ-1-アザ-2, 2-ジメチル-4-オキソスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1-クロロ-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-ヒドロキシイミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-1-アザ-2, 2-ジメチル-4-ヒドロキシイミノスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1-クロロ-4-ヒドロキシ-4-シアノスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1-クロロ-1-アザ-2, 2-ジメチル-4-ヒドロキシ-4-シアノスピロ

〔5, 5〕ウンデカン、1-クロロ-4-アミノ-4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-O-〔1'-クロロ-2', 2', 6', 6'-テトラメチル-4'-ピペリジン〕グリコシド、1-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルホスフェート、1-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-イソチオシアネートピペリジン、1-クロロ-〔N-(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ〕-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-〔N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)メチルアミノ〕-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-〔N-(2-ヒドロキシエチル)ブチルアミノ〕-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-〔N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ブチルアミノ〕-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-〔N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-〔N-

(2-ヒドロキシエチル)-N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ〕-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-〔N-アセチル-N-メチルアミノ〕-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロロ-4-〔N-アセチル-N-ブチルアミノ〕-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、トリメチル-〔1-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル〕アンモニウムパラトルエンスルホネート、ジメチル-〔1-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル〕アンモニウムクロライド、ジメチル〔1-クロロ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル〕アンモニウムアセテート、1-クロロ-4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の1-クロロ-ピペリジン誘導体、1-クロロ-モルホリン等のモルホリン誘導体、1-クロロ-ヘキサメチレンイミン、1-クロロ-ε-カプロラクタム等のヘキサメチレンイミン誘導体、1-クロロ-2, 2, 7, 7-テトラメチル-1, 4-ジアザ

シクロヘプタン-5-オン等のジアザシクロヘプタノン誘導体である。

又、非複素環式N-ハローヒンダードアミン化合物としては、N-クロロ-ε-ブチルアミン、2-(N-クロロ-ε-ブチルアミノ)-エタノール、N-クロロ-1, 1-ジメチルプロピルアミン、2-(N-クロロ-1, 1-ジメチルプロピルアミノ)-エタノール、2-N-クロロアミノ-2-メチルプロパノール、2-(N-クロロ-ε-オクチルアミノ)エタノール、N-クロロシクロヘキシルアミン、N-クロロ-N-メチルシクロヘキシルアミン等である。上記以外にも西独特許DE-3731506.4 A号明細書に記載された化合物なら何れも使用可能である。これらのN-ハローアミンの1種又は、2種以上を組み合わせて用いる事も出来る。

本発明で用いる水溶性バインダーは、有機概念図に於いて有機性軸と無機性軸とが成す角度(α角)が、10°以上の親水性のバインダーなら何れも使用可能である。有機概念図については、

“化学の領域” Vol. 11, No. 10 (1957年10月号) p. 719や甲田善生著“有機概念図—基礎と応用—”、三共出版(1985)、等に詳しく記載されているが、有機化合物が炭素鎖間の共有結合が連鎖されて構成される炭化水素の「有機性」と、置換基(官能基)に存在する静電性の影響による「無機性」の2因子により成立っている事に着目し、個々の有機化合物をこの「有機性」と「無機性」で特定するものであり、α角とは、 $\tan \theta = \text{無機性値} / \text{有機性値}$ で示される角度θの事である。有機性値は化合物の構造式中の炭素原子1個あたり20として計算され、無機性値は前記刊行物に記載された官能基ごとに定まった値を用いて計算される。尚、通常エーテル基の無機性値は20であるが、-〔OCH₂CH₂〕-基内及び、O-ヘテロ単環内の-O-の無機性値は、日本国特許No.1362396号(特公昭60-39791号)に記載されている、75を用いて計算した。従って、例えばポリオキシエチレン(平均重合度7)セチルエーテルの場合、C₁₈H₃₇OCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₇OH

であり、有機性値 $= 20 \times 30 = 600$ 、無機性値 $= 20 + 75 \times 6 + 100 = 570$ で α 角： 43.5° となる。尚、バインダーが高分子化合物で、その平均重合度が10を超えるような高分子化合物の場合には、高分子の構成1単位当りの有機性値と無機性値で算出する。

本発明において用いられる α 角が、 10° 以上のバインダーとしては、1%粘度が6~30cPでエーテル化度：0.48の纖維素グリコール酸ナトリウム（有機性値：139.2、無機性値：938.6、 α 角： 81.6° 、本バインダーの様にエーテル化度が1未満の場合は、原体のアルカリセルロースと纖維素グリコール酸ナトリウムが、エーテル化度の比率で含まれているものとして、両者の比率で有機性値と無機性値の合成値を算出し、 α 角を求めた）、平均分子量約1500で酸化率99.8%のポリビニルアルコール（有機性値：40.08、無機性値：100.34、 α 角： 58.2° 、本バインダーの様に酸化率が100%未満の場合は、原料のポリ酢酸ビニルとの酸化率で有機性値と無機

性値の合成値を算出し、 α 角を求めた）、ポリ酢酸ビニル（有機性値：80、無機性値：60、 α 角： 38.9° ）、分子量：10000のポリビニルピロリドン（有機性値：120、無機性値：130、 α 角： 47.3° ）、ポリエチレングリコール#1540（有機性値：40、無機性値：75、 α 角： 61.9° ）、ポリオキシエチレン（ $\bar{P}=40$ ）ラウリルエーテル（有機性値：2240、無機性値：3795、 α 角： 59.4° ）、ポリオキシエチレン（ $\bar{P}=30$ ）ステアシルエーテル、（有機性値：1560、無機性値：2295、 α 角： 55.8° ）、澱粉（有機性値：120、無機性値：425、 α 角： 74.2° ）、プロピレンオキシドによりエーテル化（エーテル化度：0.14）された分子量約1000~6000の澱粉（有機性値：128.4、無機性値：427.8、 α 角： 73.3° ）、平均重合度：300~600のポリアクリル酸重合体（有機性値：60、無機性値：150、 α 角： 68.2° ）等を挙げることができ、これらのバインダーは、1種又は2種以上組み合

せて用いる事も出来る。これらのバインダーは、通常は水、低級アルカノール、又は低級炭化水素等の溶媒に膨潤しないしは溶解させて用いる。この時のバインダー濃度は特に規定されないが、5%から50%程度の濃度で用いるのが好ましい。バインダー濃度が低すぎると、造粒後、溶媒を除去するのが面倒であり、逆に濃度が高過ぎると、バインダー液の粘度が高過ぎて操作性が悪化する。又、N-ハローアミンとバインダー量も特に規定されないが、N-ハローアミン/バインダー（乾燥重量換算） $= 1/0.01 \sim 1/1$ 程度の重量比が好ましく、より好ましくは $1/0.02 \sim 1/0.2$ である。バインダー量が少ないと造粒粒子の溶解性が良好でない上に、粒子強度も充分でない。又、逆にバインダー量が多いと経済的でない。

本発明の組成物は、前記のN-ハローアミンと水溶性バインダーとを必須成分として、これを混合し、造粒機を用いて造粒することができる。造粒方法は特に規定されないが、藤田重文、東畑平一郎著“化学工学Ⅱ”、p. 75、東京化学同人

（1977）、に記載してある方法等が挙げられる。具体的には、

- ① N-ハローアミンにバインダー水溶液を添加し、十分に捏和後、押し出し造粒機又は転動ドラム型造粒機を用いて造粒する方法、
- ② N-ハローアミンにバインダー類を捏和後、一旦タブレットを形成させ、これを破砕造粒する方法

等である。又、造粒後、必要に応じて前述した公知の文献に記載された方法等で乾燥を行う事ができる。乾燥温度は室温から約150℃迄の温度で行うのが好ましい。乾燥温度がそれ以上の場合には、N-ハローアミンが分解する場合もあるので注意を要する。従って、N-ハローアミンの種類によっては、真空乾燥を行った方が良い場合もある。尚、造粒乾燥後、必要に応じて更に破砕や粉砕等により粒子径を細かくしたり、所定の目開きの篩を用いて篩分けする事により、造粒品の粒度分布を調整しても良い。尚、造粒品の粒度は100~2,000 μm とすることが好ましい。

本発明では、造粒する際に種々の添加物を加える事が出来る。これらのうち最も重要な添加剤は、造粒粒子の溶解性を更に高めたり、粒子の比重(真比重)を重くする為の水溶性の無機及び有機化合物である。無機化合物としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリポリ磷酸ナトリウム等の水溶性塩類なら何れも使用可能である。これらは通常1〜30重量%で添加される。又、有機化合物としては、マルチトースや蔗糖のような多糖類、カゼイン等のタンパク類である。又、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、重亜硫酸ナトリウム及びスルファミン酸といった酸性物質と重炭酸ナトリウムや炭酸ナトリウムといった塩基性物質からなる発泡剤や、ペントナイト系鉱物のような崩壊剤を加える事により、造粒粒子を更に速やかに水に溶解させる事も出来る。これらを通常0〜20重量%で添加することが出来る。

又、洗浄性能を高める為に、通常洗浄剤に添加

量%で添加される。

洗剤ビルダーとしては、硫酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、トリポリ磷酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、1-ヒドロキシエタン-1, 1, -ジホスホン酸塩、アルミノ珪酸塩類(例えば、ゼオライトA)等を挙げることができる。これらは0〜30重量%で添加することができる。

本発明品には、更に香料、染料、顔料、シリコーン類、殺菌剤、酸化防止剤、酵素、蛍光増白剤、紫外線吸収剤等を通量(0〜約2重量%)添加する事が出来る。

尚、以上述べてきた各種の任意成分は造粒時に添加しても良いが、本発明品造粒後に粉体混合又は、本発明品に噴霧等の手段で添加しても良い。又、本発明品の粒子強度を増す為に本発明品をパラフィンワックスやポリアクリル酸重合物等でコーティングしたり、流動性を良くする為にゼオライトや微粉シリカ等でコーティングしても良い。

本発明に係る漂白助剤組成物は、過酸化水素や

される界面活性剤やビルダーを加えても良い。このような界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン($\bar{p}=0.5\sim8$)アルキルエーテル硫酸塩、アルキル(アルケニル)硫酸塩、飽和又は、不飽和脂肪酸塩及び α -スルフォ脂肪酸塩又はエステル等のアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレン($\bar{p}=10$)アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン($\bar{p}=10$)アルキルエーテル等のノニオン界面活性剤及び、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン界面活性剤、アルキルアミノベタイン等の両性界面活性剤、アルキルジメチルアミノオキシドやN-アシル基を有するモノあるいはジエタノールアミド等の半極性活性剤、フッ素系界面活性剤等である。尚、ここでいうアルキル基やアシル基とは好ましくは平均炭素数が8〜20の、飽和、不飽和アルキル基やアシル基の総称であり、該アルキル基等は分枝を有していてもよい。これらは通常0〜20重

過酸化水素付加物と同時に用いると良好な漂白洗浄効果を生じる。尚、ここでいう過酸化水素付加物とは、水溶液中で過酸化水素を放出する物質の事であって、このようなものとしては、過炭酸塩、過硼酸塩、過燐酸塩等の過酸化物、硫酸ナトリウム、尿素、クエン酸、ケイ酸ナトリウム等の過酸化水素付加物及び特公昭63-41842号公報に記載されているような超酸化固体過炭酸塩等が使用できる。

本発明品の使用方法としては、例えば過酸化水素水溶液や過酸化水素付加物水溶液に本発明品を添加して、しかる後に衣類を入れて衣類を漂白するか、過酸化水素付加物に本発明品を混合した漂白剤や洗剤を調製し、これを水に溶かして衣料を漂白(洗浄)するといった方法で用いられる。一般に、過酸化水素、過酸化水素付加物のH₂O₂の1モル当り純N-ハローアミン分として0.02〜1モル量になる様に本発明の漂白助剤を用いればよい。従って、この場合に過酸化水素や過酸化水素付加物以外に洗剤成分や漂白剤成分である各種の

添加物を加えても良い。本発明に係る漂白助剤組成物の使用は、この洗剤成分によって制限されるものではないが、アニオン系弱アルカリ性洗剤、ノニオン性中性洗剤等いずれを使用しても差支えない。又、最近の洗剤や漂白剤には漂白洗浄効果を高める為に各種の酵素が添加されている場合が多い。このような酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ等であり、具体的には、アルカラゼ、エスペラーゼ、リボラーゼ（以上ノボ・インダストリー社）、バイオブラーゼ（長瀬産業㈱）、マクサターゼ（ギスト・ブローケーデス社）、スベラーゼ（ファイザー社）、ALP-2（明治製菓㈱）等の市販品がある。本発明品を用いると、これらの酵素の活性に殆ど悪影響を与える事がない。尚、漂白剤中に酵素を配合する場合には、特開昭59-129300号等で開示されている、無水硫酸カルシウム、硫酸カルシウム・1/2水塩、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム等を配合する事が酵素の保存安定性の点でより好ましい。

以下に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例〕

造粒方法

N-ハローアミンは西独特許DE-3731506.4A号明細書の方法に準じて合成し、ヨウ素滴定法で純度を測定した。このものに所定濃度の各種バインダーを添加し充分に捏和し、孔径0.5～1mmのスクリーン（金網）を取り付けた押し出し造粒機を用いて造粒し、約35℃で5時間乾燥を行った。必要に応じて篩分を行った。

溶解速度の測定方法

1リットルビーカーに25℃のイオン交換水1リットルを入れ、攪拌羽根（縦4cm×横2.5cmの片側羽根）をビーカーの底から3cmの深さにセットし、250rpmで攪拌した。造粒物中のN-ハローアミン分が0.5gになるように、造粒物を秤量し、ビーカーに投入後、溶解する迄の時間（単位：秒）をもって、溶解速度とした。

〔発明の効果〕

本発明品は、溶解性が非常に良好である為、水に溶かすと短時間で溶解し、過酸化水素や過酸化水素付加物と速やかに反応する事ができ、その結果良好な漂白効果を生じる。本発明品を過酸化水素付加物と一緒に混合した形態の漂白剤や洗剤を調整して保存しても、N-ハローアミン及び過酸化水素付加物ともに分解が抑制される。又、これらの洗剤や漂白剤中に酵素が配合されている場合も、この酵素の活性に悪影響を与えない。更には、造粒時に任意の粒子径、粒度分布、高比重に調整する事が可能である為、目的の粒子径や比重に調整する事により漂白剤や洗剤中に配合しても輸送時の振動等による、N-ハローアミン分の分級を防ぐ事も可能である。又、粉体物性も良好となるので、サラサラ性が良くなり、配合時や使用時に取扱い易い等、すぐれた特徴を有するものである。尚、このようにして造粒されたN-ハローアミンは、未造粒品と比べてその過酸化水素活性化能には、些かの影響も与えない。

実施例1

N-ハローアミンとして、1-クロロ-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン（純度99.8%品、以後、TMPCと略記）を用い、又、バインダーとして、エーテル化度：0.48、純度約56%、有機性値：139.2、無機性値：938.6、 α 角：81.6°の繊維素グリコール酸ナトリウム（本発明）と有機性値：520～600、無機性値：0、 α 角0°の融点が130°Fのn-パラフィンワックス（比較例）を用いて造粒を行った。尚、繊維素グリコール酸ナトリウムは水に膨潤させて、25%濃度のバインダー濃度で、n-パラフィンワックスは、石油エーテルに溶解して25%濃度で使用した。又、粒子径は、押し出し造粒時に1mmの孔径を有する金網を用いて造粒し、乾燥後更に、12メッシュ以上と40メッシュ以下の粒子をカットした。この造粒物を用いて、過炭素ナトリウム（有効酸素14.0%、以後PCと略記）：70%、TMPC造粒物（純分換算）：20%、酵素（ノボ・インダスト

リー社製アルカラーゼ 2.0 T) : 1%、硫酸カルシウム・1/2 水塩 : 2%、ノニオン界面活性剤 2.0% 含有粉末洗剤 : 1%、残部 : 炭酸ナトリウム (粒灰) からなる漂白剤組成物を調整し、45℃で1箇月保存後の過炭素ナトリウム残存率、TMPC 残存率、酵素活性残存率を測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

本発明品	比較例	
	n-パラフィンワックス (%)	リン酸無添加 [未造粒品] (%)
バインダーの種類 () 内リン酸のα角(度)		
TMPC の量 (%)	80	100
バインダー液の量 (%)	20	0
乾燥品のTMPC含有量 (%)	88.9	93.5
溶解速度(秒)	60	20000 以上
PC 残存率 (%)	97	97
TMPC 残存率 (%)	99	98
酵素活性残存率 (%)	80	80

第1表から、TMPC 単品では、著しく溶解速度が悪いのに対して、本発明品では溶解速度が著しく改良される事がわかる。又、保存安定性も、本発明品では、TMPC、PC 及び酵素ともに n-パラフィンワックスを用いた場合と同等の良好な保存安定性を示した。尚、本実施例において、篩分けた 40 メッシュ以下の微粉及び、12 メッシュ以上の粗粉も溶解速度には大差がなく、いずれも良好な溶解性を示した。

実施例 2

N-ハローアミン及びバインダーの種類を種々変えて、造粒物を調整した。造粒物の溶解速度を第2表に、造粒物の漂白剤・洗剤配合品の 45℃で1箇月保存後の保存安定性を評価した結果を第3表に示す。尚、比較例(第3表)に用いた TMPC は実施例1と同じ未造粒品(バインダー無添加品)をそのまま配合したものである。本発明品は何れも、優れた溶解性と保存安定性を示すことができる。

第 2 表

組成物 No.	1	2	3	4	5	6
N-ハローアミンの種類	TMPC	ATMPC	BAEC	TMPC	IRAC	ATMPC
N-ハローアミン配合量 (%)	70	60	50	70	60	70
バインダーの種類	CMC	PVA	HPS	PAA	EU20	PEG
バインダーの配合量 (%)	20	20	30	20	30	20
硫酸カリウム	10	—	20	10	10	—
塩化ナトリウム	—	20	—	—	—	10
乾燥品中の N-ハローアミン含有量 (%)	80.2	71.4	65.8	79.5	58.1	69.6
平均粒径 (μm)	500	1000	500	500	500	500
溶解速度(秒)	20	40	20	45	50	30

記 号

- THPC : 1-クロロ-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン (純度: 99.8%)
- ATHPC : 1-クロロ-4-[N-アセチル-N-メチルアミノ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン (99.5%)
- INAC : 1-クロロ-イソニペコチン酸(98.6%)
- BAC : 2-(N-クロロ-ヒープチルアミノ)-エタノール (98.5%)
- CMC : エーテル化度: 0.48 の纖維素グリコール酸ナトリウム (α 角: 81.6° 2.5%水溶液)
- HPS : エーテル化度: 0.14 のヒドロキシプロピル澱粉 (α 角: 73.3° 1.0%水溶液)
- PVA : 鹸化率99.8%のポリビニルアルコール (α 角: 68.2° 1.0%水溶液)
- PEG : ポリエチレングリコール#1540 (α 角: 61.9° 8.0%水溶液)

- PAA : 平均重合度300~600のポリアクリル酸重合体 (α 角: 68.2° 2.5%水溶液)
- B020 : ポリオキシエチレン ($\bar{p}=20$) ステアリルエーテル (α 角: 53.1° 融解してそのまま使用)

第 3 表

比較例	未造粒時	比較例							
		3	5	—	—	92	45	45	35
本 発 明	Na 6	30	—	70	—	—	60	55	20
	Na 4	4	6	—	—	90	82	85	85
	Na 5	3	6	—	—	91	78	82	70
	Na 4	3	5	—	—	92	80	75	75
	Na 1	30	—	—	70	—	96	98	75
	Na 3	20	—	80	—	—	97	97	75
	Na 2	20	—	80	—	—	96	98	80
	Na 1	30	—	70	—	—	97	98	80
組 成 例	表 示	造 粒 物 質	造 粒 物 質 配合量	過 酸 化 剤 配合量	衣 類 用 漂白 剤	衣 類 用 洗 剤	過 酸 化 剤 残 存 量 (%)	N-ハロゲン-アミン 残 存 量 (%)	酵素活性残存量 (%)
	造 粒 物 質	造 粒 物 質 配合量	過 酸 化 剤 配合量	衣 類 用 漂白 剤	衣 類 用 洗 剤	過 酸 化 剤 残 存 量 (%)	N-ハロゲン-アミン 残 存 量 (%)	酵素活性残存量 (%)	
	造 粒 物 質	造 粒 物 質 配合量	過 酸 化 剤 配合量	衣 類 用 漂白 剤	衣 類 用 洗 剤	過 酸 化 剤 残 存 量 (%)	N-ハロゲン-アミン 残 存 量 (%)	酵素活性残存量 (%)	
	造 粒 物 質	造 粒 物 質 配合量	過 酸 化 剤 配合量	衣 類 用 漂白 剤	衣 類 用 洗 剤	過 酸 化 剤 残 存 量 (%)	N-ハロゲン-アミン 残 存 量 (%)	酵素活性残存量 (%)	

成 分

配合量
(重量%)

- A 過炭酸ナトリウム 85
- P08 ($\bar{p}=10$) C₁₂ アルキルエーテル 5
- 20%含有粉末洗剤
- 酵素 (アルカラーゼ 2.0T) 1
- 炭酸カルシウム・1/2 水塩 2
- 着色顔料配合粒子 1.5
- 香 料 0.1
- 炭酸ナトリウム 残部
- B 過炭酸ナトリウム 80
- LAS-Na⁺ 30% 含有粉末洗剤 5
- 酵素 (リポラーゼ30T) 1
- 炭酸カルシウム・1/2 水塩 2
- 香 料 0.1
- 炭酸ナトリウム 残部
- C LAS-Na⁺ 7
- AOB-Na⁺ 17
- ゼオライト (4A型) 15

ケイ酸ナトリウム	10
炭酸ナトリウム	10
チノパールCBS-X ***	0.2
酵素(アルカラゼ2.0T) ****	0.4
水	5
香料	0.1
硫酸ナトリウム	残部

*) アルキル基の平均炭素数12の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

**) 平均炭素数14~16の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム

*** 蛍光増白剤(チバガイギー社製)

**** 酵素は噴霧乾燥後に粉体ブレンド